

第33卷 第7期
2014年7月

硅 酸 盐 通 报
BULLETIN OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 33 No. 7
July 2014

硅烷偶联剂/聚乙烯醇改性石膏的防水性能

陈明杰 李 磊

(厦门大学材料学院, 厦门 361005)

摘要:以硅烷偶联剂 A151 和聚乙烯醇 (PVA) 为防水剂, 研究石膏制品的防水性能。从微观形貌、接触角、石膏晶体表面的元素分布等方面, 探讨其防水机理。结果表明, A151 可以将亲水的石膏表面转变为憎水表面; PVA 能在保留石膏制品质轻的同时, 填充毛细孔, 提高强度性能; 两者复合使用可以显著提高石膏制品的防水性能。A151/PVA 复合防水剂的制备工艺简单, 并适用于非碱性环境, 对石膏制品质轻的特性无明显影响。浸水 2 h 后, 试样的吸水率仅为 0.9%, 其湿强仍然是普通石膏制品干强的 1.4 倍。

关键词: 石膏; 硅烷偶联剂; 聚乙烯醇; 防水

中图分类号: TU50

文献标识码: A

文章编号: 1001-4625 (2014) 07-4743-05

Waterproof Performance of Gypsum Modified by Silane Coupling Agent and Polyvinyl Alcohol

CHEN Ming-jie LI Lei

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Waterproof performances of gypsum products were studied by adding waterproof agents of silane coupling agent A151 and polyvinyl alcohol (PVA). Their waterproof mechanism was discussed through microstructures, contact angles and surface element distribution of gypsum products. A151 changed the surface wetting performance of gypsum from hydrophilicity to hydrophobicity. PVA was filled in the capillaries of gypsum products, which improved their mechanical strength without increase of their density. Therefore, waterproof abilities of gypsum products were significantly improved by combined waterproof agents of A151 and PVA. At the same time, it is a facile process to prepare the composite waterproof agent. They can be used under non-alkaline condition, and retain the light-weight property of gypsum. After soaking in water for 2 h, the obtained samples had water-absorption capacities as low as 0.9%, and their wet strength still remained 1.4 times that of dry strength of original gypsum products.

Key words: gypsum; silane coupling agent; polyvinyl alcohol; waterproof

1 引言

石膏建筑材料质轻、防火, 并具有一定的隔声、保温和呼吸功能, 被认为是一种生态建材、健康建材。但是, 普通石膏制品的防水性能差, 其吸水率一般在 40% 左右, 软化系数仅为 0.2 ~ 0.3。随着湿度的增加, 石膏制品的强度急剧降低, 蠕变性增大, 极易翘曲变形, 极大阻碍了它的发展和利用。这意味着石膏防水性能的研究具有重要意义。目前, 国内石膏防水剂主要为石蜡乳液类防水剂, 其添加量大, 一般在 8% 左右; 国外主要为有机硅、硅油类高档防水剂, 其添加量小, 防水效果好。国内对石膏应用于有机硅类防水剂的研究较

作者简介: 陈明杰 (1988-) 男, 硕士研究生, 主要从事建筑石膏的防水改性研究。

通讯作者: 李 磊, 教授。

少,主要为甲基硅醇钠、硅油乳液、硅丙乳液等水溶性有机硅类防水剂。甲基硅醇钠水溶液碱性大($\text{pH} \approx 12$),难以应用于纸面石膏。乳液类有机硅防水剂均在乳化剂用量的问题^[1-3]。因此,研究一种制备工艺简单、非碱性环境下使用的水溶性有机硅防水剂对有机硅在石膏防水领域的应用具有重要意义。

作为有机硅产品的一种,硅烷偶联剂是一类分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物。它的应用领域之一是作为材料表面改性剂,赋予憎水、防静电、防霉、防臭、抗凝血及生理惰性^[4]。本文根据硅烷偶联剂的性质和石膏制品的吸水机理,研制了一种以硅烷偶联剂 A151 和聚乙烯醇(PVA)为主要原料的防水剂。该防水剂制备工艺简单,适用于非碱性环境,即保留石膏制品的质轻特性,又使石膏制品具有低吸水率和高耐水强度。

2 实 验

2.1 实验原料及仪器

实验原料:脱硫建筑石膏,漳州正霸建材科技有限公司提供,其初凝时间为 7 min,终凝时间为 9 min,其它性能指标符合 GB 9776-2008《建筑石膏》标准;硅烷偶联剂 A151、聚乙烯醇 1750、冰醋酸、消泡剂等原料均为市购品。

主要仪器:自制模具(40 mm×40 mm×40 mm);日立台式显微镜 TM3000;XL-30 环境扫描电镜(EDAX Phoenix 能谱仪系统);接触角测量仪 DSA20;WYA-300 液压式压力试验机。

2.2 防水剂的配制

将 PVA 加入水中,加热并搅拌,待 PVA 完全溶解后,冷却至室温。将冰醋酸逐滴加入 PVA 水溶液中,调节 pH 为 4.5~5.5,加入 A151,在室温下搅拌,直至溶液透明澄清。

2.3 试样的成分配比

为了分析防水剂对石膏防水性能的影响,采用 4 种配比,见表 1 所示。

表 1 成分配比
Tab. 1 Compositions of raw materials

Sample	Gypsum/g	A151/g	Polyvinyl alcohol/g	Water/g	Bulk density/g·cm ⁻³
1	100	0	0	80	0.99
2	100	1	0	80	1.00
3	100	0	4	80	0.98
4	100	1	4	80	0.98

2.4 试样的制备

按成分配比加水稀释防水剂。将 100 g 脱硫建筑石膏加入一定质量的防水剂稀释液中,滴加适量消泡剂,充分混合,搅拌 2 min,注入到 40 mm×40 mm×40 mm 的模具中,刮平表面余料,成型 1 h 后脱模,干燥。

2.5 性能测试

吸水率测试:将试样在(40±2)℃的恒温箱中烘至恒重,于干燥器中冷却至室温,用天平准确称量其绝干重量 m_1 ,在(20±3)℃的水中浸泡一定时间,用毛巾擦去试样表面的水,记为 m_2 ,利用公式(1)计算其吸水率。

$$WA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:WA-试样的吸水率; m_1 -吸水前试样的质量; m_2 -吸水后试样的质量。抗压强度测试:参照 GB 9776-2008《建筑石膏》标准进行。静态接触角测试:采用 4 μL 的水滴进行测试。

3 结果与讨论

3.1 防水剂对石膏吸水率的影响

石膏的吸水率是评价石膏防水性能的重要指标之一。低吸水率意味着石膏遇水后可以减少自重的增

加,进而提高石膏的承重能力。石膏试样的吸水率如图1所示。试样1为普通石膏制品,浸水0.5 h后其吸水率已达到34.6%;试样2为外掺A151防水剂的石膏制品,浸水0.5 h后其吸水率比试样1的吸水率下降了22.3%,但是浸水2 h后其吸水率达到试样1的水平;试样3为外掺PVA的石膏制品,浸水0.5 h后其吸水率为3.4%,但是随着浸水时间的延长其吸水率可达到试样1的水平;试样4为外掺A151/PVA复合防水剂的石膏制品,其吸水率最低,浸水2 h后仅为0.9%,浸水24 h后仍降至3.8%。因此,硅烷偶联剂/聚乙烯醇改性的石膏制品在短期和长期浸水条件下均具有低吸水率。

3.2 防水剂对石膏抗压强度的影响

软化系数(湿强与干强的比值)常作为石膏耐水性能的评价指标。胡兴珂指出软化系数的数值是一个相对值,不能表示出强度的绝对水平^[5]。湿强度的高低,表示石膏制品在生产、施工或使用过程中受潮时,能抵抗自重和外力而不易变形、不被破坏的能力。因此,石膏的湿强度应是反映耐水性能的一个重要指标。石膏试样的抗压强度如图2所示。试样2与试样1的强度性能相似。试样3的干强比试样1的干强提高了1.2倍,其湿强也达到试样1的干强水平。试样4的强度性能最高,其干强比试样1的干强提高1.8倍,特别是其湿强仍然是试样1的干强的1.4倍。因此,硅烷偶联剂/聚乙烯醇改性的石膏制品与普通石膏制品相比,具有较高的耐水强度。

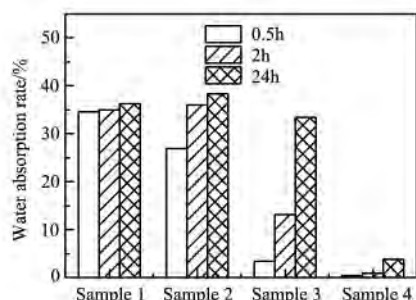


图1 防水剂对石膏吸水率的影响

Fig.1 Influences of waterproof agents on water-absorption of gypsum

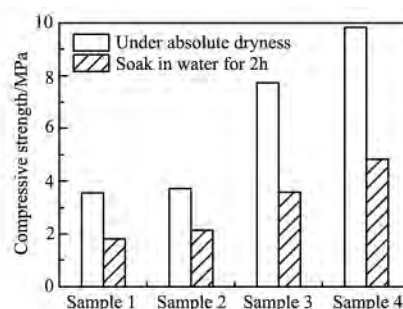


图2 试样的抗压强度

Fig.2 Compressive strength of samples

3.3 防水剂的作用机理分析

3.3.1 石膏制品的吸水机理分析

在石膏制品的制备过程中,掺水量远高于半水石膏转变为二水石膏的理论需水量,在石膏浆体硬化后,由纵横交错的针状晶体交织组成硬石膏,多余的水分从硬石膏中逸出,从而产生大量相互贯通的空隙和毛细孔^[6]。公式(2)为Laplace公式对毛细现象作近似处理^[7]。当亲水的石膏表面接触到水($\theta < 90^\circ$)时, $\Delta P < 0$,水分不需要外加压力即可自动渗入毛细孔中,并且水分可在石膏制品内部反复改变方向进行迁移,导致石膏制品吸水速率快和吸水率高。

$$\Delta P = -\frac{2\gamma\cos\theta}{r} \quad (2)$$

式中: ΔP -附加压力; γ -液体表面张力; θ -接触角; r -毛细孔半径。

3.3.2 硅烷偶联剂 A151 的作用机理分析

硅烷偶联剂 A151 的成分为乙烯基三乙氧基硅烷,可以作为表面改性剂。如图3a所示,Berry Arkles对A151的作用过程提出了四步反应模型,即水解、脱水缩合、形成氢键、形成共价键连接^[4]。如图4b和图5所示,经A151处理后试样2表面的静态接触角达到 120.0° ,表面上出现碳元素和硅元素。石膏表面覆盖了一层疏水基团朝外排列的薄膜,使石膏的表面能降低。根据公式(2),当 $\theta > 90^\circ$ 时, $\Delta P > 0$,必须施加一定的压力才能使水分进入多孔性固体材料的孔隙,孔隙越小,所需的外加压力越大。但是,石膏制品内含有大量相互贯通的空隙。当试样2浸入水后,外加压力(水压)易大于 ΔP ,水分即渗入内部,导致在浸水0.5 h后试

样2与试样1的吸水率相差不到10%,并在浸水2 h后两者的吸水率基本一致。

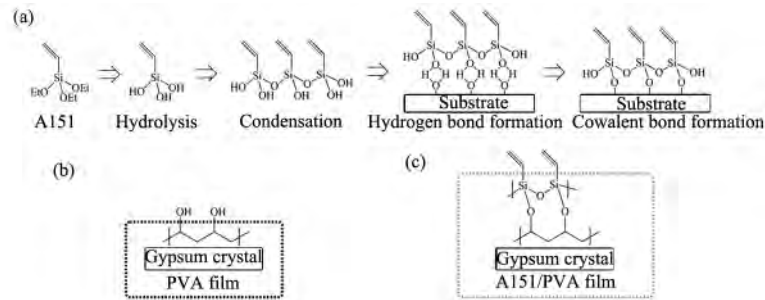


图3 防水剂的作用机理

Fig. 3 Functional mechanisms of water-proofing agents

3.3.3 复合防水剂的作用机理分析

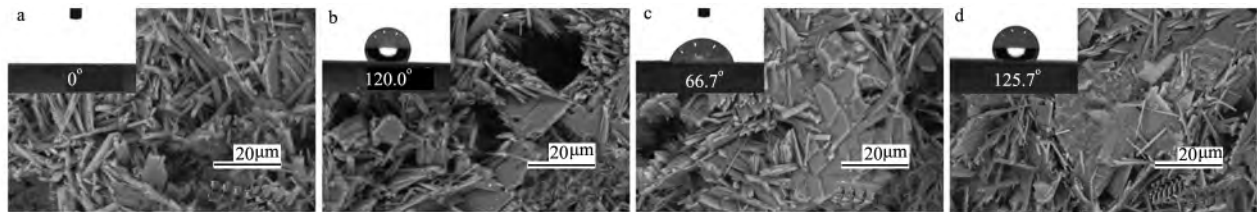


图4 石膏制品的断面形貌和表面接触角(a)试样1;(b)试样2;(c)试样3;(d)试样4

Fig. 4 Fracture microstructures and surface contact angles of gypsum products

PVA作为防水石膏制品的常用添加剂,是一种可溶解于水并形成凝胶的有机聚合物。将PVA外掺到石膏浆料中,可以改善石膏制品的耐水性能和力学性能^[9,10]。分析试样3的表面能谱(图5),试样3的表面上出现碳元素,即PVA溶液失水后收缩形成硬质凝胶,分散在石膏浆体中,干燥后石膏晶粒表面被PVA所包裹。如图3b和图4c所示,由于PVA为多羟基聚合物,试样3的表面静态接触角为 66.7° ,仍具有吸水性。但是,其内部的毛细孔被PVA填充,空隙的孔径缩小,使试样3的吸水速率大幅降低。因此,浸水0.5 h后其吸水率降至饱和吸水率(浸水24 h)的10.1%,而试样1在浸水0.5 h后已趋于饱和。如表1所示,石膏外掺PVA后,试样的体积密度无明显变化,表明不改变石膏比、外掺PVA的石膏制品可以保留质轻的特性,同时可以填充毛细孔和缩小空隙。而缩小空隙一般通过降低掺水量(如使用减水剂)来实现^[8]。但是,这种方法同时也提高了石膏制品的体积密度。

外掺A151/PVA复合防水剂后,试样4的表面上出现硅和碳元素,静态接触角为 125.7° 。其表面的羟基被A151的疏水基团替代,表面性质由亲水转变为疏水。如图3c所示,A151/PVA复合膜内的疏水基团朝外排布,使试样的表面能降低;外掺PVA可以使石膏制品内部的空隙缩小,增大了抵挡外加压力的 ΔP 。外掺A151和PVA对降低石膏制品的吸水率起协同增强作用,即保留了石膏制品的质轻特性,又使试样的吸水率降低,浸水2 h后仅为0.9%。

硅烷偶联剂A151的另一个作用是作为交联剂,可以提高PVA力学性能。PVA填充在石膏晶体之间的空隙中,并作为粘结剂,使石膏晶粒间的作用力增强,从而使石膏制品的力学性能得到提高。因此,试样3的

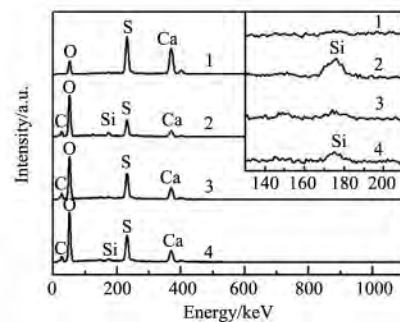


图5 石膏制品的表面元素分布

Fig. 5 Surface element distribution of gypsum products

干强和湿强得到提高。硅烷偶联剂 A151 的水解产物含有 Si-OH, 可以与 PVA 分子链上的-OH 发生交联反应, 改善 PVA 的力学性能^[11]。外掺 A151/PVA 复合防水剂, 待石膏制品干燥后, 交联的 PVA 可以进一步增强石膏晶粒间的作用力, 进而提高石膏制品的力学性能, 使试样 4 的干强和湿强均高于其它试样。

4 结 论

(1) 外掺 A151 防水剂后, 石膏制品的表面由亲水转变为疏水, 短期内具有一定的防水效果, 但因其内部孔隙多且孔径大, 对吸水率的降低无改善;

(2) 外掺 PVA 保留了石膏制品的质轻特性, 同时填充内部毛细孔, 使吸水速率降低, 短期吸水率明显降低, 但因石膏制品的表面仍为亲水, 长期吸水率无明显改善; 外掺 PVA 可以提高石膏内部的作用力, 使石膏制品的绝干强度和耐水强度得到提高;

(3) 外掺 A151/PVA 复合防水剂后, A151 和 PVA 能产生协同作用, 使石膏制品即具有低吸水率又提高耐水强度, 同时保留了石膏制品的质轻特性。

参 考 文 献

- [1] 陈 燕, 岳文海, 董若兰. 石膏建筑材料[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003.
- [2] 路国忠. 防潮型石膏砌块用水性防水剂的研制[J]. 新型建筑材料, 2012, 39(7): 49-52.
- [3] 黄 俊, 孟丽丰, 徐亚丽, 等. 提高建筑石膏防水性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1333-1337.
- [4] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] 胡兴珂. 石膏的耐水性指标[J]. 硅酸盐通报, 1988, 7(1): 49-55.
- [6] 隋 肃, 李建权, 关瑞芳, 等. 石膏制品的耐水性能研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(3): 328-331.
- [7] 程传煊. 表面物理化学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995.
- [8] 瞿金东, 彭家惠, 吴 莉, 等. 建筑石膏外加剂研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(3): 466-469.
- [9] 孟丽丰, 刘东辉, 王传平. 提高建筑石膏抗折强度和表面硬度的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(5): 919-925.
- [10] 徐亚丽, 刘东辉, 惠泊宁. 提高建筑石膏防水性能和表面硬度的研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(1): 62-66.
- [11] Pereira A P V, Vasconcelos W L, Orefice R L. Novel multicomponent silicate-poly (vinyl alcohol) hybrids with controlled reactivity[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2000, 273(1): 180-185.

• 信 息 •

英国研究人员发明世界最黑的物料 Vantablack

(神秘的地球报道) 英国研究人员发明世界最黑的物料, 它只吸收 0.035% 的光线, 肉眼根本无法看清楚, 黑得像一个“黑洞”。

Vantablack 是萨里奈米系统公司(Surrey NanoSystems)利用比头发细 1 万倍的碳奈米管所制造, 这种奈米管小到光线无法进入, 只能穿过其间的缝隙。这种超黑物质传导热的效率为铜的 7 倍, 坚固程度为钢的 10 倍。

萨里奈米系统公司开发这种超黑材料供天文摄影机、望远镜以及红外线扫描系统使用。它能减少杂散光, 提高天文望远镜观看最暗恒星的能力。

(来源: 新浪科技)